

DIALOG(R)File 852:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011898874

WPI Acc No: 1998-315784/199828

Water absorbing composite, for sanitary goods and medical products -  
comprises fibrous base material having supported water absorbing polymer  
particles

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10113556	A	19980506	JP 96268386	A	19961009	199828 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96268386 A 19961009

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10113556	A		7	B01J-020/28	

Abstract (Basic): JP 10113556 A

A water absorbing composite, comprising a fibrous base material  
having supported water absorbing polymer particles, wherein the av  
particle size of the water absorbing polymer is between 5 and 150  
micron.

USE - The water absorbing composite is useful for sanitary goods  
and medical products etc.

ADVANTAGE - The water absorbing polymer supported on the fibrous  
base material is in the form of a particulate, the surface area of the  
polymer per unit weight is large and the polymer's water absorbing  
property can be well exercised. The fibrous base material contains and  
fixes the polymer securely, when the polymer is expanded, thus the  
polymer is not emoved (dropped) from the base material.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A96; D22; F06

International Patent Class (Main): B01J-020/28

International Patent Class (Additional): B01J-020/26; C08F-002/00;  
C08F-002/44; C08F-020/06; C08L-033/02; D06M-013/203; D06M-014/10

(1)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-113556

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 J 20/28		B 0 1 J 20/28	A
	20/26	20/26	D
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	C
	2/44	2/44	
D 0 6 M 13/203		D 0 6 M 14/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-268386	(71) 出願人	00005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月9日	(72) 発明者	山下 正行 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	土屋 裕義 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株 式会社四日市総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 吸水性複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸水倍率、吸水速度が高く、繊維質基材が持つ風合いが損なわれず且つ吸水性ポリマーが該基材に強固に固定されてなる吸水性複合体及びその製造方法の提供。

【解決手段】 繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、基材に担持された吸水性ポリマー粒子の粒径の平均値が5～150 $\mu$ mの範囲にある吸水性複合体及び有機不飽和カルボン酸又はその塩を主成分とする重合性モノマー水溶液を微滴化して該基材に施し、重合させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、基材に担持された吸水性ポリマー粒子の粒径の平均値が5〜150 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする吸水性複合体。

【請求項2】 吸水性ポリマー粒子が、有機不飽和カルボン酸又はその塩を主成分とする重合性単量体を重合することにより形成される請求項1に記載の吸水性複合体。

【請求項3】 有機不飽和カルボン酸又はその塩を主成分とする重合性モノマーを含有する水溶液を液滴状或いは糸状に流出させることにより繊維質基材に施し、基材上で前記モノマーの重合を完了させることにより吸水性複合体を製造するに当り、繊維質基材に施される直前のモノマー含有水溶液に気体を吹き付けることにより微滴化することを特徴とする請求項1又は2に記載の吸水性複合体の製造方法。

【請求項4】 繊維質基材に施される直前のモノマー含有水溶液に吹き付ける気体が、水蒸気、空気及び不活性ガスから選ばれた少なくとも一種である請求項3に記載の吸水性複合体の製造方法。

【請求項5】 繊維質基材に施される直前のモノマー含有水溶液に吹き付ける気体が、相対湿度30%以上である請求項3又は4に記載の吸水性複合体の製造方法

【請求項6】 繊維質基材に施すモノマー含有水溶液が、レドックス系重合開始剤を配してモノマーの重合を開始させた重合進行中の混合溶液である請求項3乃至5のいずれか一項に記載の吸水性複合体の製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性複合体及び吸水性複合体の製造方法に関する。詳しくは、繊維質基材上に粒径が特定の範囲にある吸水性ポリマー粒子が担持されてなる吸水性複合体及び該繊維質基材に特定の手段で重合性モノマー水溶液の微滴を施し、重合させることを特徴とするその製造方法に関する。本発明の吸水性複合体は、吸水倍率、吸水速度が高く、繊維質基材が持つ風合いが吸水性ポリマー付着後も損なわれず、吸水性ポリマーが繊維質基材に強固に固定されているので、各種の吸水性材料の製造に有利に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、保水剤として生理用ナプキン、紙オムツ等を始めとする各種の衛生材料及び各種の農業用材料等として使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水量が自重の10〜50倍程度に過ぎないので、多量の水を吸水又は保持させるためには多量の材料が必要であって、著しく嵩高になるばかりでなく、又、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を放出する等の欠点があった。

【0003】この種の吸水材料の上記欠点を改善するものとして、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。例えば、澱粉のグラフト重合体（特公昭53-46199号公報等）、セルロース変性体（特開昭50-80376号公報等）、水溶性高分子の架橋物（特公昭43-23462号公報等）、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー（特公昭54-30710号公報等）が提案されている。これらの吸水性ポリマーは一般的に粉末状のものであり、生理用ナプキンや紙オムツ等の衛生材料に使用する場合には、該吸水性ポリマー粒子を不織布・紙・綿等の基材とサンドイッチしたりパルプ等と混合してエンボス加工する等して基材中に分散・複合化して、柔軟性・通液性・通気性・吸水速度等を付与している。

【0004】しかしながら、これらの予め別系で製造された吸水性ポリマー粒子と基材とを複合化する方法では、基材上に吸水性ポリマー粒子を安定に固着することは困難であり、吸水性ポリマー粒子の複合体中での移動や基材からの脱落を防止することはできなかった。従って、従来の吸水性複合体を例えば紙オムツに用いる場合には、吸尿後のゴワゴワ感や尿の漏れ等を引き起こし易かった。また、このように予め別系で吸水性ポリマー粒子を製造する場合には、製造中に粒子同士の凝集が起こり易いため、結果的に得られる吸水性ポリマー粒子は平均粒径が大きく、従って、表面積が小さくなるため吸水速度が小さいという欠点があった。

【0005】粉末状の吸水性ポリマーを用いたことに基づくこれらの欠点を改良すべく、例えば吸水性ポリマー自体をシート状、フィルム状、繊維状に成形した吸水性物品が提案されている。しかしながら、シート或いはフィルム状の吸水性物品は、通気性や風合いが悪く、又、表面積が小さいため吸水速度が低いという欠点があった。また、繊維状の吸水性物品は、吸水時のゲル強度が弱く、実際の使用に耐えず、しかも複雑な製造工程を経るためコスト的にも不利である。

【0006】更に、親水性のセルロース系繊維質基材に吸水性ポリマーに転換し得る水溶性モノマー、例えば（メタ）アクリル酸若しくはその塩を塗布し、次いで重合させる方法が提示されているが（特表昭57-50046号、特開昭59-204975号各公報）、親水性の基材であるが故に繊維質基材内部までモノマー水溶液が浸透し易く、この様な吸水性物品では繊維間の毛细管を小さくし、吸水性能、特に吸水速度が悪いものになってしまう。また、内部まで浸透せずに基材表面に塗布されても親水性繊維故に表面を濡れ拉がった状態で付着、重合し、面状（水かき状）の形態になり易く、その結果風合いが悪く、又、ポリマーが吸尿して膨潤した際、繊維表面に閉塞性の膜が形成され、尿の吸水性物品内部への浸透が妨げられ、吸水物性が悪くなってしまふ。特公平5-58030号公報には、これらの問題を解決する

ため、吸水性ポリマーが基材を略球状に包み込んだ吸収性物品が提示されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記公報の吸収性物品においても、略球状のポリマー粒子の粒径が200～300 $\mu$ mと大きいと、ポリマー粒子が吸尿して膨潤する時に繊維に拘束され膨潤しにくいという、いわゆる膨潤阻害が生じることにより、吸水性ポリマーの吸水性能が十分に発揮できないという問題点がある。従って、一日も早く吸水性能に優れ、風合いが良

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、有機不飽和カルボン酸又はその塩を主成分とする重合性モノマー水溶液を微滴化して繊維質基材に施し、重合させることにより、粒径が特定の範囲内にある吸水性ポリマー粒子が得られ、これによりポリマーの吸水性能がよく、繊維質基材の持つ風合いが損なわれない吸水性複合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った

#### 【0009】即ち、本発明は、

1. 繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、基材に担持された吸水性ポリマー粒子の粒径の平均値が5～150 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする吸水性複合体、
2. 有機不飽和カルボン酸又はその塩を主成分とする重合性モノマーを含有する水溶液を液滴状或いは糸状に流出させることにより繊維質基材に施し、基材上で前記モノマーの重合を完了させることにより吸水性複合体を製造するに当り、繊維質基材に施される直前のモノマー含有水溶液に気体を吹き付けることにより微滴化することを特徴とする1項に記載の吸水性複合体の製造方法、にある。

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

##### (1) 吸水性複合体

本発明の吸水性複合体は、繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が担持された吸水性複合体であって、基材上に担持された吸水性ポリマー粒子の粒径の平均値が5～150 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする。この粒径の平均値が大きすぎる場合には、吸水性ポリマー粒子が繊維質基材で繊維に拘束されるため、吸水時に膨潤阻害が起こり、ポリマー粒子単独の時と比較して吸水能や吸水速度等の性能が低下したり、又、ポリマー粒子による風合いの悪化が生じる。更に、粒径が小さすぎる場合は、繊維

質基材との付着力が弱まり、脱着し易いため適当ではない。吸水性ポリマー粒子の粒径の平均値の好ましい値は20～100 $\mu$ mの範囲であり、特に好ましい値は30～70 $\mu$ mの範囲である。

【0011】即ち、繊維質基材に担持された吸水性ポリマー粒子の粒径を本発明の範囲内とすることにより、

(1) ポリマーの質量当りの表面積が大きくなり吸水性能が良く、(2) 繊維質基材が持つ風合いが吸水性ポリマー付着後も損なわれない、吸水性複合体を得ることが可能となる。

#### 【0012】(2) 吸水性複合体の製造方法

次に、本発明の吸水性複合体の製造方法の一例を具体的に説明する。本発明の吸水性複合体は、例えば、次の

(1) → (2) → (3) の工程からなる方法により得ることができる。

(1) 先ず、吸水性ポリマーに転換し得る水溶性の重合性モノマー含有水溶液を、公知の方法、例えばスプレー等による噴出によりモノマーを気相中に流出させ、これに気体を吹き付け微滴化し、繊維質基材上に滴下する。

(2) この複合体を、重合を妨げない雰囲気下で後述する公知の重合方法で吸水性ポリマーに転換し、含水の吸水性複合体を得る。

(3) 次に、上記吸水性複合体を乾燥し、目的とする吸水性複合体を得る。

【0013】(重合性モノマー) 吸水性ポリマーの製造に用いられる重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸又はそれらの塩等、有機カルボン酸又はその塩の水溶液或いは混合水溶液が用いられ、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸又はそれらの塩で、特に好ましくは、アクリル酸又はその塩である。有機カルボン酸の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられ、好ましくは、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩及びアンモニウム塩である。更に、アクリルアミド、メタクリルアミドやアクリル酸エステル等の共重合可能な単量体を共存させてもよい。

【0014】有機カルボン酸とその塩との比は100:0～0:100(モル比)と任意であるが、80:20～10:90とするのが吸水性能が優れたポリマーが得られるので好ましい。水溶液中の有機カルボン酸又はその塩の合計の濃度は20重量%以上、好ましくは25重量%以上である。

【0015】(架橋剤) 吸水性ポリマーの製造の際、ポリマーの吸水性能向上のため架橋剤を添加してもよい。架橋剤は前記重合性モノマーと共重合性を示すもの、或いは分子内に前記重合性モノマー中の官能基、例えばカルボキシル基と重合中又は重合後の乾燥時に反応し得るような官能基を二ヶ以上有するもので、これらはある程度水溶性を示すものであれば何れも使用できる。

【0016】前者の架橋剤としては、例えばエチレン

リコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルテフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。ここで、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両者を示すものである。

【0017】また、後者の架橋剤としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン、エリスリット、アラビット等のような脂肪族多価アルコールのジ又はポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0018】この中で、本発明で特に好ましいものとしては、分子中に二重結合を二ヶ以上有し、アクリル系モノマー、好ましくは部分中和アクリル酸アルカリ金属塩、好ましくはナトリウム塩と共重合性を示すものがよい。具体的には、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。このような架橋剤はそれ自身単独で或いは二種以上の混合物としても使用できる。

【0019】これらの架橋剤の使用量は、重合性モノマーの総量に対して通常、0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%である。0.001重量%より少ない場合には、吸水能は極めて大きくなるものの、吸水時の吸水性ポリマーのゲル強度が極めて弱いものとなり、又、5重量%を超えると、吸水ゲル強度は特段に向上するが、吸水能がかなり小さいものとなり、実用上問題となる。

【0020】(重合開始剤)重合開始剤としては水溶性のものであれば特に制限されず、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸水素塩；過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、第二セリウム塩、過マンガン塩等の水溶性の酸化性ラジカル重合開始剤や、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等の水溶性アゾ系重合開始剤が挙げられる。中でも酸化性ラジカル開始剤が好ましい。また、上記水溶性のラジカル重合開始剤は還元剤を併用してレドックス系開始剤としてもよい。

【0021】用いられる還元剤としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸(水素)塩；チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩；亜二チオン酸塩；亜燐酸ナトリウム等の亜燐酸塩又は次亜燐酸塩；硫酸第一銅、硫酸第一鉄等の金属塩；L-アスコルビン酸等の有機還元剤；アニリン、モノエタノールアミン等の

アミン類が挙げられる。ラジカル重合開始剤の使用量は広い範囲とすることができるが、通常水溶性アクリル系モノマーに対して0.0002~5重量%であり、好ましくは0.01~1重量%である。

【0022】(繊維質基材)本発明に用いられる繊維質基材としては「成形した」繊維質基材が好ましい。成形した繊維質基材とは、具体的には繊維をゆるく成形したパッド、カーディング若しくはエア・レイニングしたウエブ、ティッシュペーパー、木綿ガーゼの様な織布、メリアス地又は不織布でよい。「成形した」繊維質基材とは、その繊維質基材を用品の中に組み込むために、切断、接合、造形等が必要になることはあるが、ウエブ形成作業は更に施す必要がないものを意味する。

【0023】一般的には、木材パルプ、レーヨン、木綿その他のセルロース系繊維或いはポリエステル系繊維を主成分とした繊維質基材を使用する事が好ましいが、他の種類の繊維、例えば、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリアクリロニトリル系、ポリ尿素系、ポリウレタン系、ポリフルオロエチレン系、ポリシアン化ビニリデン系繊維を主成分とした繊維質基材を使用する事も可能である。繊維質基材の厚みは通常0.5~20mm、好ましくは1~10mm、目付量は通常5~500g/m<sup>2</sup>、好ましくは10~300g/m<sup>2</sup>程度が適当である。

【0024】(モノマー水溶液の基材への施用方法)上記重合性モノマーと重合開始剤を含有する水溶液をスプレー等の公知の方法により、液滴状或いは糸状に流出させることにより繊維質基材上に施す。また、本発明においては、繊維質基材に施されるモノマーの水溶液にレドックス系重合開始剤を配して当該モノマーの重合を開始させ、モノマー及び生成ポリマーを含んで成る重合進行中の反応混合物を繊維質基材上に施す方法を用いてもよい。上記重合性モノマー含有水溶液の流出速度は0.1~20m/s程度であり、好ましくは1~10m/sである。

【0025】本発明の吸水性複合体の好ましい製造方法としては、この噴霧或いは流下されたモノマーの水溶液が、基材上に施される直前に、このモノマーの水滴に気体を吹き付けることにより微滴化する方法がある。微滴化の方法は特に制限されず、例えばノズルによる噴出等により行うが、ノズルの形状や大きさについては特に制限されない。この際に用いられる気体としては、水蒸気、空気、或いは、ヘリウム、窒素、アルゴン等の不活性ガスが挙げられる。これらは二種以上の混合気体としてもよいが、中でも空気と水蒸気の混合気体とすることが後述するように吸水能の向上に有利であり、又、コスト的にも有利であるので好ましい。

【0026】微滴化するための気体の流速は、速い程吸

水性ポリマー粒子の粒径は小さくなるが、速過ぎても繊維質基材への滴下をコントロールすることが難しく、 $0.5 \sim 100 \text{ m/s}$  程度であり、好ましくは  $5 \sim 50 \text{ m/s}$  である。また、気体により微滴化されると同時にモノマー滴の表面から水分が蒸発し、モノマー表面が固体として析出し、表面近傍の重合が止まり残存モノマーが多く、且つ吸水能が低くなるため、雰囲気相対湿度及びブローする気体の相対湿度は、30%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上である。雰囲気及びブローする気体の温度はモノマーの凝固点以下ではモノマーが析出し、重合が進行せず、又、高過ぎてもモノマー噴出用のノズルが閉塞する可能性が高い。好ましくは  $15 \sim 50^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは  $20 \sim 35^\circ\text{C}$  である。繊維質基材へのモノマー水溶液の付着量は特に制限は無いが、一般的には繊維質基材1重量部に対してモノマー水溶液0.1～100重量部の範囲であり、好ましくは0.5～20重量部である。

【0027】(重合方法) 繊維状基材に施されたモノマー水溶液の微滴は、公知の手段により重合させ吸水性ポリマーに転換し、吸水性複合体とする。具体的な重合方法としては、例えば、熱、光、加速された電子線、放射線、紫外線等を照射する方法が挙げられる。重合を迅速且つ定量的に進めるためには、重合不活性な雰囲気下、例えば窒素気流下で行うことが望ましい。加熱による重合においては水溶性ラジカル重合開始剤、光や紫外線照射による重合においては、光や紫外線によりラジカルを発生する水溶性の開始剤をモノマー水溶液に添加する必要がある。

【0028】加熱による重合の場合、重合方式には特に制限はなく、いかなる形式のものでも採用可能であるが、代表的なものとしては、オープン形式のボックス型

仕込生理塩水量 (g) - 濾過液量 (g)

生理塩水吸水能 =

仕込吸水性複合体 (g)

【0034】B. 吸水速度

300 ml のビーカーに濃度0.9重量%の食塩水約200 gを秤量して入れる。次に吸水性複合体を約1.0 g秤量し、上記食塩水中に入れる。5分後、100メッシュ篩で水切りをした後、その濾過食塩水量を秤量し、上記Aに示した式に基づき生理塩水吸水能を求め、これを吸水速度とする。

【0035】C. 平均粒径

100倍の顕微鏡写真を、吸水性複合体の任意の箇所において10枚撮り、その中に写っている吸水性ポリマーの長径と短径を各粒子について測定し、各々相乗平均をとり、全体の個数分布を求め、50%に相当する粒径を平均粒径とした。

【0036】実施例-1

70モル%が苛性ソーダにより中和された固形分濃度40重量%の部分中和アクリル酸水溶液にN、N'-メチ

反応槽にてバッチ方式に行う方法、或いはエンドレスベルト上で連続的に行う方法等が挙げられる。

【0029】反応槽内の温度、即ち、重合温度には特に制限はなく、用いる重合開始剤の種類及び使用量等により変化するが、通常  $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $40 \sim 100^\circ\text{C}$  が採用される。また、重合時間は、重合温度等により変わってくるが、通常数秒～2時間、好ましくは数秒～10分程度である。

【0030】また、電子線による重合の場合には、その線量は、複合体中のモノマー量及び水分等により変化するが、通常0.01～100メガラド、好ましくは0.1～50メガラドである。なお、照射温度には特に制限はなく、室温で十分その目的を達成することができる。重合後の給水性複合体は、必要に応じて、熱風、マイクロ波、赤外線等を照射することにより乾燥を行い、併せて残存モノマーの低減を図ることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り実施例に限定されるものではない。なお、これらの例に記載の生理塩水吸水能、吸水速度及び残存モノマー量は、下記試験方法によって測定した数値を指す。

【0032】A. 生理塩水吸水能

300 ml のビーカーに吸水性複合体を約1.0 g及び濃度0.9重量%の食塩水約200 gをそれぞれ秤量して入れてから、約4時間放置して食塩水によってポリマーを十分に膨潤させた。次いで、100メッシュ篩で水切りをした後、その濾過食塩水量を秤量し、下記式に従って生理塩水吸水能を算出する。

【0033】

【数1】

レンビスアクリルアミド0.04重量% (対モノマー) と過硫酸カリウム0.44重量% (対モノマー) を溶解し、その後窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。こうして得られたモノマー水溶液を相対湿度80%、温度  $25^\circ\text{C}$  の雰囲気中で、内径0.1 mmのノズルから線速度  $3 \text{ m/s}$  でフィードし、該モノマーに横方向から相対湿度80%、温度  $25^\circ\text{C}$  の空気を線速度  $5 \text{ m/s}$  で吹き付け微滴化し、目付け  $40 \text{ g/m}^2$  のポリエステル製の不織布上に、モノマー水溶液の付着量が  $250 \text{ g/m}^2$  となるようにした。これを  $70^\circ\text{C}$  に加熱したオープンに20分間入れ重合を行い、更に、  $110^\circ\text{C}$  にオープンを昇温し30分昇温し乾燥を行い吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0037】実施例-2

モノマーを微滴化するために吹き付ける空気の線速度を  $2.5 \text{ m/s}$  にした以外は、実施例1と同様の方法で吸

水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0038】実施例-3

モノマーを微滴化するために吹き付ける空気の流れ速度を10m/sとしたことと、重合するためのオーブンの温度を80℃に加熱し、10分間入れた以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0039】実施例-4

モノマーを微滴化するために吹き付ける空気の流れ速度を35℃としたことと、不織布上のモノマー水溶液の付着量を150g/m<sup>2</sup>にした以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0040】実施例-5

モノマーを微滴化するために吹き付ける気体を相対湿度40%のN<sub>2</sub>としたこと以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0041】実施例-6

モノマーをフィードするためのノズルの内径を0.2mmとし、線速度を1.5m/sとしたこと以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0042】実施例-7

ポリエステル製の不織布の目付けを80g/m<sup>2</sup>とし、モノマーをフィードを、スプレーノズルを用いて行い、更に不織布上のモノマー水溶液の付着量を200g/m<sup>2</sup>にした以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0043】実施例-8

重合を、オーブンを使用する代わりに、5Mradの電子線を照射して行った以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0044】実施例-9

アクリル酸の代わりにメタクリル酸、N, N'-メチレンビスアクリルアミドの代わりにエチレングリコールジグリシジルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0045】実施例-10

苛性ソーダの代わりに苛性カリウムを用い、固形分濃度を50重量%にした以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0046】実施例-11

苛性ソーダの代わりに苛性カリウムを用い、中和度を80重量%にした以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0047】実施例-12

70モル%が苛性ソーダにより中和された固形分濃度40重量%の部分中和アクリル酸水溶液にN, N'-メチレンビスアクリルアミドを0.04重量% (対モノマー) を溶解し、これを二つに分け、一方にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を1.34重量% (対モノマー) 入れA液を調整し、他方

にL-Aを0.54重量% (対モノマー) 入れB液を調整した。その後、A, B両液に窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。こうして得られたモノマー水溶液を、相対湿度80%、温度25℃の雰囲気中に置かれた間隔4mm、ノズル開角度30°で、それぞれが内径0.1mmの二本のノズルから、A, B両液をそれぞれ線速度3m/sでノズルからフィードさせ、その直後にA液とB液が合流し液柱を形成した。このモノマーに横方向から相対湿度80%、温度25℃の空気を線速度5m/sで吹き付け微滴化し、目付け40g/m<sup>2</sup>のポリエステル製の不織布上にモノマー水溶液の付着量が250g/m<sup>2</sup>となるようにした。重合は瞬間に起こった。更に、110℃にオーブンを昇温し30分昇温乾燥を行い吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0048】実施例-13

不織布をポリエステル製の代りに、目付け100g/m<sup>2</sup>のポリプロピレン/ポリエチレンの複合繊維からなる不織布を用いた以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0049】実施例-14

70モル%が苛性ソーダにより中和された固形分濃度40重量%の部分中和アクリル酸水溶液にN, N'-メチレンビスアクリルアミド0.05重量% (対モノマー) と過硫酸ナトリウム1重量% (対モノマー) を溶解し、その後窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。こうして得られたモノマー水溶液を相対湿度80%、温度25℃の雰囲気中で目付け45g/m<sup>2</sup>のポリプロピレン/ポリエチレンの複合繊維からなる不織布上に、モノマー水溶液の付着量が150g/m<sup>2</sup>となるように、スプレーを用いてフィードしたモノマーに横方向から相対湿度80%、温度25℃の空気を線速度5m/sで吹き付け微滴化した。これを70℃に加熱したオーブンに20分間入れ重合を行い、更に、100℃にオーブンを昇温し、減圧下にて30分乾燥を行い吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0050】比較例-1

フィード後のモノマーを空気により微滴化させることなくそのまま不織布上に落とした以外は、実施例1と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0051】比較例-2

フィード後のモノマーを空気により微滴化させることなくそのまま不織布上に落とした以外は、実施例6と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0052】比較例-3

フィード後のモノマーを空気により微滴化させることなくそのまま不織布上に落とした以外は、実施例7と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0053】比較例-4

フィード後のモノマーを空気により微滴化させることなくそのまま不織布上に落とした以外は、実施例12と同

様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0054】比較例-5

フィード後のモノマーを空気により微滴化させることなくそのまま不織布上に落とした以外は、実施例13と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0055】比較例-6

フィード後のモノマーを空気により微滴化させることなくそのまま不織布上に落とした以外は、実施例14と同様の方法で吸水性複合体を得た。結果を表1に示した。

【0056】

【表1】

表 1

サンプル	平均粒径 $\mu m$	吸水能 g/g	吸水速度 g/g
実施例-1	55	45	30
実施例-2	65	43	28
実施例-3	50	46	31
実施例-4	55	49	32
実施例-5	60	42	25
実施例-6	70	42	27
実施例-7	40	49	33
実施例-8	55	40	26
実施例-9	60	41	26
実施例-10	55	38	25
実施例-11	55	40	27
実施例-12	60	45	29
実施例-13	55	46	31
実施例-14	50	39	25
比較例-1	500	29	18
比較例-2	550	27	16
比較例-3	250	31	20
比較例-4	600	28	19
比較例-5	570	30	19
比較例-6	230	25	16

【0057】

【発明の効果】本発明の吸水性複合体は、繊維質基材上の吸水性ポリマーが微粒子であることにより、ポリマーの重量当りの表面積が大きく吸水性物品としてポリマーの吸水性能を十分発揮せしめることが可能であり、且つ、繊維質基材が持つ柔軟性等の風合いをポリマー付着

後も損なうことなく吸収性物品に転換でき、衛生用品、医療物品に好ましく利用できる。しかもポリマーが繊維をしっかりと包み込んだ状態で固定されているので、ポリマーが膨潤した時でさえ繊維質基材からポリマーの脱落が殆んどない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

D06M 14 10

C08F 20 06

C08L 33 02

識別記号

F I

C08F 20 06

C08L 33 02

D06M 14 10

13 20



\* \* \* Transmission Result Report (MemoryTX) ( Aug.29. 2001 7:10AM ) \* \* \*  
OBLON, SPIVAK

File No. Mode	Destination	Page(s)	Result	Page Not Sent
6356 Memory TX	01181335385686	P. 1	OK	

Reason for error

E.1) Hang up or line fail  
E.3) No answer

E.2) Busy

E.4) No facsimile connection

HISAO SHIOZAWA  
MASAZUMI IMAMURA  
JUNJI KAMATA  
SHOICHI KAMATA  
YOSHIYUKI AKABANE  
NORIKO SHINTANI

### SIKS & Co.

SHIOZAWA, IMAMURA & KAMATA  
Patent & Trademark Attorneys  
8TH FLOOR KYOBASHI-NISSHOKU BUILDING  
8-7, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU  
TOKYO 104-0031 JAPAN

TELEPHONE: 81-3-3538-8680  
FACSIMILE: 81-3-3538-8686  
E-MAIL: mail@siks.co.jp

Oblon, Spivak, McClelland, Maier & Neustadt, p.c  
Fourth Floor  
1755 Jefferson Davis Highway  
Arlington, Virginia 22202  
U. S. A.

Attention: Mr. Norman F. Oblon

August 29, 2001  
Via Facsimile

FAX TRANSMISSION  
TOTAL NUMBER OF  
PAGES: 10

Re: U.S. Patent Application No.09/848,439  
Continuation of PCT Application  
Based on PCT/JP99/06176  
Your Ref: 205822US-3355-50-0 CONT  
Our Ref: PA13071/USCU

**CHEM**  
**RECEIVED**  
**AUG 29 2001**

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Dear Mr. Oblon:

Thank you for your letter of August 13, 2001 enclosing a fresh Declaration form for execution by the inventors in connection with the above-identified application.

It is stated in your letter that the priority date for PCT/JP99/06176 should have read November 6, 1998, instead of November 5, 1999. The priority date is actually November 6, 1998 and this date is correctly typed as the priority date (filing date of the prior foreign application No.10/330283 on which the priority is claimed) in the Declaration form executed on July 16, 2001 you have received with our letter of July 30, 2001.

In the fresh Declaration form, "November 6, 1998" is typed in the blank for filing date of PCT/JP99/06176. The PCT application was filed on November 5, 1999 and this date is, we think, to be in the blank.

We understand that the Declaration form executed on July 16, 2001 has no error and it should be filed before September 3, 2001. Please confirm this.

In our letter of July 30, 2001, we enclosed a copy of JP 10-114556 cited in the International Search Report. We have recently noticed that

MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Date: 8.29.01

INITIALS:

01181335385686